

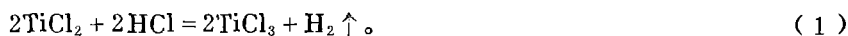
熔盐中二价钛的测定

金属系稀有金属化学教研室

在研究低价氯化钛在熔盐中的相图及歧化反应时，常需要测定熔体中的低价钛。测定三价钛的方法已经成熟，但对于测定二价钛，有些方法的可靠性还存在问题，尚有必要进行商榷。

测定熔盐中二价氯化钛的方法，大致可分为两大类：

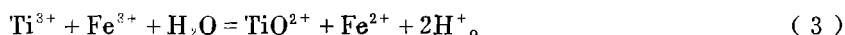
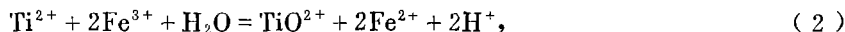
第一类是利用二价钛离子能置换酸中的氢来进行测定，反应可表示如下：



用排水集气法将所析出氢气收集起来，根据它的温度、压力和体积便可以计算出试样中二价钛的含量。此类测定方法，在仪器设计上有多钟式样，各有自己的特点。

[1, 2, 3, 4]

第二类是利用一种氧化剂例如用三价铁的盐把低价钛氧化，反应可表示如下：



从反应式可以看出，同是一克离子的 Ti^{2+} 和 Ti^{3+} ，在反应过程中所消耗的 Fe^{3+} 或所产生的 Fe^{2+} 却相差一倍。以这一差别为基础，根据反应过程中所消耗 Fe^{3+} 的量或所产生的 Fe^{2+} 和 TiO^{2+} 的量，并与(1)式相结合，便可以求得试样中 Ti^{2+} 和 Ti^{3+} 的含量。

利用铁盐为氧化剂，反应可以在多种介质中进行：(i)在酸性水溶液中，利用硫酸高铁铵为氧化剂^[5]；(ii)在熔盐介质中，用三氯化铁为氧化剂，但应先将它小心地制成不含二氯化铁的四氯化铁酸钾 KFeCl_4 ^[6]；(iii)在有机介质中，例如无水庚烷、甲醇、乙醇等，将试样溶解或悬浮于其中，所用氧化剂为 FeCl_3 ^[7, 8, 9]。后二者是用电位滴定进行测量。在有机介质中进行反应，对有机溶剂和实验条件等的要求都比较高。

氧化剂方面还有应用过氧化氢者，这是以过氧化氢与 Ti^{2+} 和 Ti^{3+} 反应时所产生的氢离子数不同为基础^[2]，但如试样中除 Ti^{2+} 和 Ti^{3+} 外尚含有其他能改变介质酸度的组分时（如 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 等），则此法不能采用，故限制性较大。

本文主要是想通过比较的方法寻找测定二价钛较常用的可靠方法，同时对 Табакова 的硫酸高铁铵法^[5] 和 Белов 的量氢法^[1] 等分析方法的主要误差来源进行

探討，并对它們加以必面的修正。

一、Табакова硫酸高铁铈法的误差来源及其修正

这一分析方法分为两步。第一步是在一已知重量为 w_1 克的样品中加入过量已酸化的硫酸高铁铈溶液，然后用标准氧化剂（ $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 等）滴定所产生的亚铁离子，所消耗的氧化剂量记为 V_1 毫升。第二步是在另一已知重量为 w_2 克的样品中加入过量稀盐酸，此时按(1)式所有二价铈被氧化为三价铈。当样品被盐酸溶解后，再加入过量已酸化的硫酸高铁铈溶液。最后用标准氧化剂滴定所产生的亚铁离子，所消耗的氧化剂量记为 V_2 毫升。按下式计算二价铈离子的含量。

$$Ti^{2+}\% = \left(\frac{V_1}{w_1} - \frac{V_2}{w_2} \right) \times 47.9 \times N \times 10^{-1} \quad (4)$$

式中 N ——标准氧化剂溶液的当量浓度。

47.9——铈原子量。

Белов 早已指出^[1]，上述方法第一步由于是在酸性溶液中进行，(1)式反应也会同时存在并带来负误差。因为硫酸高铁铈法仍然被人采用，所以我们认为有必要对它继续进行研究。

为了确定 Табакова 法在第一步中按(1)式进行的副反应的量，我们在加入硫酸高铁铈于样品中的同时，测量了所析出的氢气的体积〔注一〕，所得的结果列于表一中。

表一 Табакова 法的结果及其修正

样品	w_1 (克)	V_1 (毫升)	$Ti^{2+}\%$ (T)	$Ti^{2+}\%$ (T)的平均值及平均偏差	$V_{(H)}$ (毫升)	$Ti^{2+}\%$ (H)	$\Sigma Ti^{2+}\%$	$\Sigma Ti^{2+}\%$ 的平均值及平均偏差
A	1.1702	33.42	1.90	2.39±10%	4.36	1.34	3.24	3.34±2%
	0.6529	20.16	2.45		1.59	0.87	3.32	
	0.4904	15.30	2.53		1.11	0.81	3.34	
	0.4406	13.98	2.66		0.98	0.80	3.46	
B	0.5628	17.67	2.42	2.26±5%	0.88	0.57	2.99	2.97±1%
	0.6808	20.88	2.25		1.38	0.74	2.99	
	0.4521	13.60	2.11		1.01	0.82	2.93	
C	0.8677	27.31	2.34	2.57±6%	3.87	1.62	3.96	3.91±1%
	0.3862	12.58	2.60		1.39	1.31	3.91	
	0.6680	22.20	2.76		2.02	1.10	3.86	

样品A—— $V_2/w_2 = 20.64 \pm 0.15$ 毫升/克，大气压750毫米汞柱，温度33°C。

样品E—— $V_2/w_2 = 21.27 \pm 0.29$ 毫升/克，大气压754毫米汞柱，温度31°C。

注一 测量氢气的方法及计算见第二节(Белов量氢法。)

样品C— $V_2/w_2 = 21.73 \pm 0.35$ 毫升/克，大气压754毫米汞柱，溫度 31.5°C 。

V_1 ——第一步滴定所消耗 $0.0500\text{N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的体积。

$\text{Ti}^{2+}\%_{(T)}$ ——按(4)式計算的結果。

$V_{(H)}$ ——第一步反应所釋出氫气的体积。

$\text{Ti}^{2+}\%_{(H)}$ ——按第二节(5)式計算的結果。

$\Sigma\text{Ti}^{2+}\%$ —— $\Sigma\text{Ti}^{2+}\% = \text{Ti}^{2+}\%_{(T)} + \text{Ti}^{2+}\%_{(H)}$ 。

表一結果表明： $\Sigma\text{Ti}^{2+}\%$ 比 $\text{Ti}^{2+}\%_{(T)}$ 大20%至30%并且 $\Sigma\text{Ti}^{2+}\%$ 比 $\text{Ti}^{2+}\%_{(T)}$ 精密度高。我們认为对于析出氫气的修正不能忽略。

在反应过程中，如果剧烈搖动反应瓶，則所得 $\text{Ti}^{2+}\%_{(T)}$ 会升高并且精密度也会提高。相反，如果让反应靜置进行，則 $\text{Ti}^{2+}\%_{(H)}$ 增大。这一現象是由于 Fe^{3+} 比 H^+ 有較強的氧化能力[注一]并且当搖动时有利于 Fe^{3+} 向样品扩散的緣故。

V_2/w_2 的偏差对結果有相当影响。从(4)式可見，如果 V_2/w_2 有0.3毫升/克的絕對誤差，則將引起 $\text{Ti}^{2+}\%$ 有0.07的絕對誤差。当所采用的試样不均匀或有氧漏入反应瓶中并发生氧化反应时， V_2/w_2 会有显著的偏差。这也是 Табакова 法 一个重要的誤差来源。

二、Белов 量氫法的誤差来源及其修正

这一方法主要是把已知重量 w 的样品放入一带量气管并已盛有稀盐酸的封閉体系內，待反应完成后量度所析出氫气的体积 V 。按下式計算二价鈦的含量。

$$\text{Ti}^{2+}\% = \frac{2 \times 47.9 \times (P - P_{H_2O}) \times V \times 100}{R \times T \times w} \quad (5)$$

式中 P ——大气压。

P_{H_2O} ——水蒸汽分压。

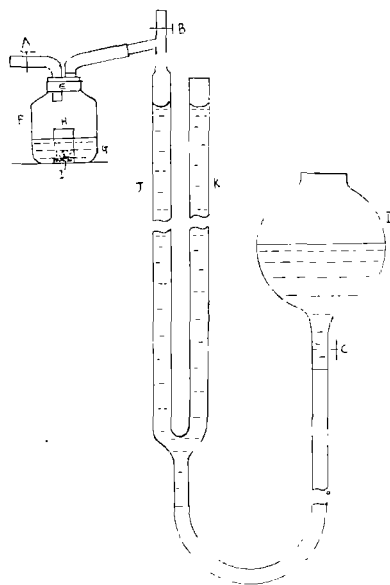
T ——絕對溫度。

R ——气体常数。

为了簡便起見，我們的实验装置如图一所示，它的原理和 Белов 量氫法的原理相同。实验步骤如下。

打开活塞B及C，提高貯水器D，使J管弯月面在刻度0以下，关闭C并記下

J管讀数。在反应瓶內放入10至20毫升已預先加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的0.25



(图一)

A、B、C活塞或彈簧夾，D貯水器，E胶塞，F小广口瓶或50毫升三角燒瓶，G稀鹽酸，H盛样品用小圓桶，I样品，J、K量气管。

注一 $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ 在 25°C 的标准电极电位为 $+0.771$ 伏。

$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ 在 25°C 的标准电极电位为0伏。

N HCl〔注一〕,把样品放入小圓桶H內并把它放入反应瓶F中,塞好胶塞E,关闭活塞B,搖动瓶F使小圓桶倒下并让样品落入溶液G中。繼續搖动反应瓶直到反应完毕,記下J管讀数。記讀数时必须通过活塞C及貯水器D調节K管液面,使J、K两管的弯月面在同一水平上。記下溫度,如果反应前后溫度不一致,可用气体公式进行校正。为了避免校正时发生較大的誤差,应尽量采用較小的反应瓶。記下大气压。

由于氧在酸性介质中有較強的氧化能力〔注二〕,而一般熔体中二价鈦含量并不高,因此氧的影响会比较显著〔注三〕。Белов已指出可能存在空气氧化的副反应,但他在討論分析結果时沒有考虑修正。为了观察空气存在的影响,我們从活塞A通入已預先調节好水蒸气分压的氫气并經活塞B放出以驅除反应系統內的空气,并与有空气存在的实验进行对比。結果列于表二中。

表二 反应系統內的气氛对 Белов 量氫法的影响

样品	反应系統內气相成份	样重w(克)	氫气体积V(毫升)	Ti ²⁺ %	Ti ²⁺ %平均值及平均偏差
D	氫气	0.914	7.00	2.80	2.85±1%
		0.831	6.60	2.91	
		0.600	4.63	2.83	
	空气	1.047	7.60	2.66	2.61±3%
		0.899	6.61	2.69	
		0.655	4.42	2.47	

样品D——大气压754毫米汞柱,溫度30.5°C

表二結果表明:空气的影响是显著的,应该用氫气保护反应系統。

除了上述誤差来源外,Белов量氫法还有一些缺点,就是反应的始态和末态都不是平衡状态。因为在反应前样品会吸收水份并引起緩慢的反应;在反应后由于液相中盐的濃度增加以致气相的水处于过饱和状态并向液相轉移。此外还有盐溶解时发生体积变化的效应。这些都会給結果带来誤差。

三、Mellgren 量氫法

Mellgren^(2/10)等人設計了如图二所示的量氫装置。实验时先用已被氫饱和的1.2N盐酸〔注四〕充滿接有钟罩的量气管(包括量气管与水准器之間)。关闭A、

注一 (NH₄)₂SO₄用量为每升溶液中含60毫升饱和(NH₄)₂SO₄。

注二 O₂+4H⁺+4e⁻=2H₂O在25°C的标准电极电位为+1.29伏。

注三 例如在一含3%Ti²⁺的样品中称样为0.5克时只要有10⁻⁵克分子氧参加反应可使結果有10%的負誤差。

注四 將鋅片投入1.2N盐酸中,停放二小时以上并保持不断有氫釋出。

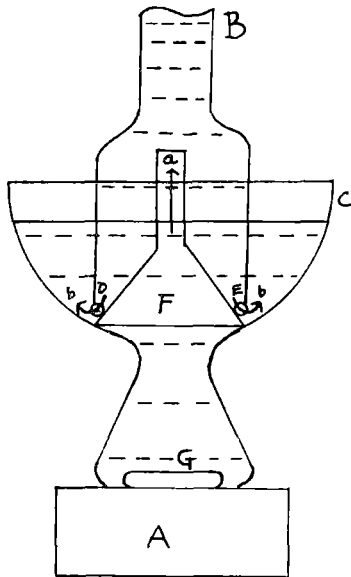
B两活塞，打开C活塞。在液面下稍为提起钟罩，把称准的样品倒入容器E，待样品下沉后迅速用钟罩把全部样品盖好。

反应完毕后从量气管讀取氫气体积。讀取讀数时应关闭C活塞，打开B活塞，提高水准器E使量气管液面与水准器液面在同一水平上。記下溫度和大气压。

Mellgren 比 Белов 的设计合理，因为此时气相只与量气管内的液相接触，比较容易得到平衡的讀数。它不受实验溫度改变的影响，沒有空气氧化的副反应，也沒有盐溶解时的体积效应。

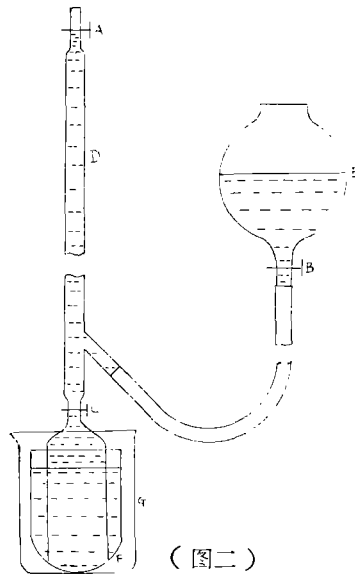
为了反应能在攪拌的条件下进行并且不会有气体从钟罩漏出，我們用如图三

的装置以改进Mellgren的钟罩和圓底容器。图中B是下接有漏斗F的钟罩。用两小块玻璃把B和F在D、E两点熔接起来，因此钟罩和漏斗之間有空隙可以容許液体流出。C是一杯形容器以代替图二的圓底容器。G是攪拌棒，A是磁攪拌器。在反应过程中，气体沿箭头a的方向运动，排出的液体沿箭头b的方向运动。钟罩与漏斗之間的体积应足够大以免有小气泡漏出。沒有采用图三容器以前，由于不能进行攪拌，在反应后期样品被一层較濃的盐溶液所包围，氫离子不易向样品表面扩散，因此反应不易完全，經攪拌过以后，反应在十分钟内即可完成。



(图三)

这一目的，我們分別用上述三种方法进行測量，所得結果列于表三中。



(图二)

A, B, C 活塞, D接有钟罩的量气管, E水准器, F圓底容器, G燒杯。

四、不同方法之间的比较

由于歧化反应和二价鈦的活潑性质，因此难以通过用制备純 $TiCl_2$ 的途徑来檢查方法的准确度，只能通过比較不同方法的結果来观察是否存在系統誤差。为了这

表三 三種分析方法的對比

样品	实验方法	样重(克)	氫气体积 (毫升)	第一步滴定所消耗 标准氧化剂量(毫升)	Ti ²⁺ %	Ti ²⁺ %的平均 值及平均偏差
E	Mellgren 量氫法	1.901	16.50		3.17	3.10±3%
		1.916	16.10		3.06	
		0.997	7.82		2.86	
		1.843	16.33		3.26	
		1.908	16.20		3.12	
		2.025	17.27		3.13	
	修正的 硫酸高 鉄鉍法	1.4613	4.38	41.24	3.02	3.04±3%
		1.8670	5.30	53.60	3.08	
		0.8341	2.51	23.80	3.11	
		1.0665	3.02	29.32	2.79	
		0.7651	2.17	22.29	3.19	
		0.7436	1.89	21.51	3.03	
	修正的 Белов 量氫法	1.385	11.41		3.01	3.06±1%
		1.516	12.73		3.07	
		0.963	8.18		3.12	
		0.598	4.92		3.00	
		0.857	7.17		3.07	
		0.948	7.86		3.05	
	0.440	3.73		3.11		

样品E—— $V_2/w_2=20.16\pm 0.45$ 毫升/克，大气压755毫米汞柱，温度29.5至31.5°C。

标准氧化剂—— $0.05000N K_2Cr_2O_7$ 。

表三表明：不同方法的結果互相接近，說明了对 Табакова 硫酸高鉄鉍法和 Белов 量氫法的修正是必要的。

结 论

1. 通过对比，我們认为常用测二价鉄的方法中 Mellgren 量氫法的可靠性較大，原理也較完善。原来装置由于不能攪拌，反应時間較長，現将它加以改进，可以适当进行攪拌，反应時間显著縮短。Mellgren 量氫法另一不足之处是不能在一份試样中同时測定二价及三价鉄。測定三价鉄要另取一試样。

2. Табакова 的硫酸高鉄鉍法是采用滴定的方法来測定二价和三价鉄，本应較为簡便和准确。但因方法分两步进行及有副反应发生，因此带来較严重的誤差。副反应所产生氫气的量是不能忽略的，必須加以修正，否則該法不能应用。本試驗根据副反应所产生氫气的量对分析結果进行修正，修正后結果良好。

3. Белов量氫法測定二价鈦較為快捷，但因反應系統內存在空氣，致使二价鈦的分析結果偏低，故應加以修正。本試驗用氫氣作保護氣氛，得到良好的分析結果。但無論如何，由於 Белов 法的體系處於不平衡狀態，所以對測量結果的準確度會帶來一定的影響。在要求不太高的情況下，由於它所需儀器並不複雜以及具有測量快捷等優點，還是可以採用的。Белов 法的另一優點是當在氫氣氣氛保護下測定二价鈦之後，可以繼續把溶液進行滴定以測定三价鈦。無需再另取一份試樣。

4. Табакова法和 Белов法經修正以後，不但彼此之間測定結果相接近，而且和 Mellgren法的測定結果也比較一致。這個結果一方面証實了 Mellgren 法是可靠的，另一方面也証實了對 Белов 法和 Табакова 法的修正是必要的。

參 考 文 獻

- [1] С. Ф. Белов и Д. Н. Иванова. Заводская Лаборатория, XXII, 12, 1415-17(1956)。
- [2] S. Mellgren and M. V. Alpert. Anal. Chem. 30, 2061-3(1958)。
- [3] P. Ehrlich, R. D. Uihlein und H. Kühnl. Z. Anorg. u. Allg. Chem., 306, 241-5(1960)。
- [4] M. J. Rand and L. J. Reimert. Journal of the Electrochemical Society, 111, 429-34(1964)。
- [5] Е. Г. Табакова и З. В. Соловьева, Заводская Лаборатория. XXII, 12, 1417-9(1956)。
- [6] Л. Е. Ивановский, Н. А. Логинов и М. В. Смирново Ж. Аналит. Химии, 13, 671-3(1958)。
- [7] H. Martin und J. Stedefeder. Liebigs, Ann. Chem. 618, 17-23(1958)。
- [8] L. Giuffre and F. M. Capizzi. Ann. Chim. (Rome) 50, 1150-7(1960)。
- [9] L. Giuffre, E. Losio and R. Fontani Lamma. Chim. Ind. (Milan) 47(8), 862-4(1965)。
- [10] I. M. Kolthoff, P. J. Elving. E.B. Sandell(eds.) Treatise on Analytical Chemistry Part II, Vol 5, Interscience Publishers, New York-London, 1961, p.p53-55。